

# ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER

**Patent number:** JP61080163  
**Publication date:** 1986-04-23  
**Inventor:** AOKI TAKAYOSHI; others: 01  
**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD  
**Classification:**  
- international: G03G9/14  
- european:  
**Application number:** JP19840202284 19840927  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP61080163

**PURPOSE:** To enhance adhesion between a magnetic core material and a coating material and to improve electrostatic chargeability, resistance to surface stains, and mechanical strength by coating the core material with a specified polymer.

**CONSTITUTION:** The magnetic core material is coated with a coating material contg. a polymer of fluoroalkyl acrylate or methacrylate and a polymer of a positively electrifiable monomer, such as acrylate or methacrylate or an N-contg. vinyl monomer. The coating of the magnetic core material with such a coating material permits adhesion between the core material and the coat, and mechanical strength to be both enhanced, and the use of it as a carrier permits charging speed to be enhanced, drop of the potential to be prevented in running, therefore, fogging at the early stage and stains inside the machine to be prevented, carrier surface stains due to a toner to be restrained, and thus, the life of a developer to be extended.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-80163

⑤ Int. Cl. 4  
G 03 G 9/14識別記号 行内整理番号  
7381-2H

⑥ 公開 昭和61年(1986)4月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

⑦ 発明の名称 電子写真用キャリヤ

⑧ 特願 昭59-202284  
⑨ 出願 昭59(1984)9月27日⑩ 発明者 青木 孝義 足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所  
内⑪ 発明者 武田 正之 足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所  
内

⑫ 出願人 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂3丁目3番5号

⑬ 代理人 弁理士 中村 稔 外3名

## 明細書

1. 発明の名称 電子写真用キャリヤ

2. 特許請求の範囲

- (1) 芯物質上に、フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体と正に帶電可能なモノマーの重合体とを含有する被覆層を有することを特徴とする正帶電性電子写真用キャリヤ。
- (2) 正に帶電可能なモノマーが、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、含窒素ビニルモノマーの少くとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の正帶電性電子写真用キャリヤ。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電子写真法、静電記録法において静電潜像の現像のために使用される磁気ブラシ現像用キャリヤに関する。更に詳細には、磁性コア材と被覆樹脂層とからなる、帯電性耐表面汚染性、機械強度、コアと被覆層との密着性等において優れた、磁気ブラシ現像用キャリヤを提供するものである。

従来技術

電子写真法においては、セレンをはじめとする光導電性物質を感光体として用い、種々の手段を用いて電気的潜像を形成し、この潜像に磁気ブラシ現像法等を用いてトナーを付着させ、顕像化する方式が一般的に採用されている。

この現像工程において、トナーに適当量の正または負の電気量を付与するためにキャリヤと呼ばれる担体粒子が使用される。キャリヤは一般にコートキャリヤと非コートキャリヤとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には前者の方が

優れていることから、種々のタイプのコートキヤリヤが開発され、かつ実用化されている。

コートキャリヤに対して要求される特性は種々あるが、特に重要な特性として適当な導電性、耐衝撃性、耐摩耗性、コアと被覆材料との良好な密着性、電荷分布の均一性等を挙げることができる。

上記諸要求特性を考慮すると、従来使用されてきたコートキャリヤは依然として改善すべき問題を残しており、完全なものは今のところ知られていない。例えば、フッ素化ビニルポリマー類は耐表面汚染性において優れているが、負帯電性であり、コアとの密着性において問題があり、またアクリル系ポリマー類は機械的強度、コアとの密着性、正帯電性の点では満足できるものの、耐表面汚染性において問題があるとされている。いずれにしても、一長一短のある被覆材料の使用を余儀なくされているのが現状である。

### 発明の目的

このような現状に鑑みて、本発明者等は前記従来の諸欠点を改善すべく種々研究、検討した結果、

特定の被覆材料を使用することが上記コートキャリヤの諸要求特性の改良において有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

そこで、本発明の主な目的は電子写真法、静電記録法において静電潜像の現像のために使用される新規な磁気ブラシ現像用キャリヤを提供することにある。

本発明の他の目的は帶電上昇速度が高く、耐表面汚染性が良好な為、ランニング時における帶電量の低下を起こすことなく、その結果カブリの早期発生、機内汚染を生ずることがなく、更にコア材と被覆層との密着性に優れた磁気ブラシ現像用キャリヤを提供することにある。

## 発明の構成

本発明の前記並びにその他の目的は、芯物質を  
フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アル  
キルメタアクリレートの重合体と、正に帶電可能  
なモノマーの重合体とを被覆することにより達成  
することができる。

即ち、本発明は芯物質上に、フッ素化アルキル

アクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体と、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、含窒素ビニルモノマーの重合体の少なくとも一種の重合体とを被覆したことを特徴とする正帯電性キャリヤに関する。

本発明におけるフッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートとしては、以下のものを使用することができます。

即ち、アクリル酸又はメタアクリル酸の、1, 1-ジヒドロバーフロロエチル、1, 1-ジヒドロバーフロロプロピル、1, 1-ジヒドロバーフロロヘキシル、1, 1-ジヒドロバーフロロオクチル、1, 1-ジヒドロバーフロロデシル、1, 1-ジヒドロバーフロロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロバーフロロブチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロバーフロロヘキシル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロバーフロロオクチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロバーフロロデシル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロバーフロロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロバーフロロステア

リル、2.2.3.3-テトラフルオロブロビル、  
2.2.3.3.4.4-ヘキサフルオロブチル、  
1.1.ω-トリヒドロバーフロロヘキシル、1.  
1.ω-トリヒドロバーフロロオクチル、1.1.  
1.3.3.3-ヘキサフルロ-2-フルビル、  
3-バーフロロノニル-2-アセチルフルビル、  
3-バーフロロラウリル-2-アセチルフルビル、  
ルアミノエチル、N-バーフロロヘキシルスルホ  
ニル-N-ブチルアミノエチル、N-バーフロロ  
オクチルスルホニル-N-メチルアミノエチル、  
N-バーフロロオクチルスルホニル-N-エチル  
アミノエチル、N-バーフロロオクチルスルホニ  
ル-N-ブチルアミノエチル、N-バーフロロデ  
シルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-  
バーフロロデシルスルホニル-N-エチルアミノ  
エチル、N-バーフロロデシルスルホニル-N-  
ブチルアミノエチル、N-バーフロロラウリルス  
ルホニル-N-メチルアミノエチル、N-バーフ  
ロロラウリルスルホニル-N-エチルアミノエチ  
ル、N-バーフロロラウリルスルホニル-N-ブ

チルアミノエチル等各エステル化合物が挙げられる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルアクリレートの重合体は、単独重合体（ホモポリマー）としての他、共重合体としてもよく、そのような共重合体成分としては以下のようなものを使用することができる。

即ち、ステレン、メチルステレン、ジメチルステレン、トリメチルステレン、エチルステレン、ジエチルステレン、トリエチルステレン、プロピルステレン、ブチルステレン、ヘキシルステレン、ヘプチルステレン、オクチルステレンなどのアルキルステレン、フロロステレン、クロロステレン、ブロモステレン、ジブロモステレン、ヨードステレンなどのハロゲン化ステレン、更にニトロステレン、アセチルステレン、メトキシステレンなどのステレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸などの付加

重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸などの付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸：前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールなどのアルキルアルコール、これらアルキルアルコールを一部ハロゲン化したハロゲン化アルキルアルコール、メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、エトキシプロピルアルコール、エトキシブロピルアルコールなどのアルコキシアルキルアルコール、ベキジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールなどのアラキルアルコール、アリルアルコール、クロトニルアルコールなどのアルケニルアル

ルコール等、とのエステル化物、特にアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル（メチルメタクリレートを除く）、フマル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル等が好ましい例である；前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミドおよびニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどの脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジブロモエチレン、1,2-ジヨードエチレン、塩化イソブロペニル、臭化イソブロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化脂肪族オレフィン；1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、3-メチル-2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン系脂肪族ジオレフィン；2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニルカルバゾール等の含窒素ビニル系モノマーを例示することができる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素化アルキルメタアクリレートの重合体と併用する正に帶電可能なモノマーの重合体としては、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、含窒素ビニルモノマーの少くとも一種を用いて重合体が好適である。これらは互いに共重合して用いることも可能である。

アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸又はメタアクリル酸とアルコール、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルア

ルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールなどのアルキルアルコール、これらアルキルアルコールを一部アルコキシ化した、メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールなどのアルコキシアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールなどのアラルキルアルコール、アリルアルコール、クロロトリルアルコールなどのアルケニルアルコール等、とのエステル化物が挙げられる。

含窒素ビニルモノマーの具体例としては、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、2-ビニル-6-メチルビリジン、2-ビニル-5-メチルビリジン、4-ブテニルビリジン、4-ベンチルビリジン、N-ビニルビペリジン、4-ビニル

ボニル鉄粉末、マグネタイト、ニッケルおよびフェライト等の粉末などを例示することができ、通常キャリヤとして10～500μの粒径となるような大きさのものが使用される。

本発明のキャリヤ粒子は、前記のような磁性コア材料を前記の如き本発明に係る重合体で表面処理し、該コア材料表面上に化学結合あるいは吸着により該重合体の被覆層を形成することにより得ることができる。

コア材料の表面処理のためには、例えば前記の重合体2種以上の混合物を適当な溶媒に溶解し得られる溶液中にコア材料を浸漬し、しかる後に脱溶媒、乾燥、高温焼付けする方法、あるいはコア材料を流動化床中で浮遊させ、前記重合体溶液を噴霧塗布し、乾燥、高温焼付けする方法等を利用することができる。これら方法において、高温焼付け処理は必ずしも必要ではない。

前記重合体の被覆量は通常コア材料に対し0.05～3.0重量%であることが好ましい。

かくして得られる本発明のキャリヤはトナーと

ビペリジン、4-ビニルビペリジン、N-ビニルジヒドロビリジン、N-ビニルビロール、2-ビニルビロヒル、N-ビニルビロリン、N-ビニルビロリジン、2-ビニルビロリジン、N-ビニル-2-ビロリドン、N-ビニル-2-ビペリドン、N-ビニルカルバゾール等の含窒素ビニル系モノマーを例示することができる。

フッ素化アルキルアクリレート又はフッ素アルキルメタアクリレートの重合体又は共重合体及びアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、含窒素ビニルモノマーの少くとも一種の重合体と混合して各種重合物から成る他の被覆材料を用いることができる。その具体例としては、上記の各種付加重合性モノマーの重合体(共重合体を含む)の他、ポリアミド、ポリエスチル、ポリカーボネート、シリコン樹脂、セルロース樹脂その他の縮合樹脂を帶電性の許す範囲で、用いることができる。

本発明において使用する芯物質としては、ガラスピース、アルミ粉、鉄粉末、酸化鉄粉末、カル

混合して静電潜像現像用の磁性ブラシ現像剤として使用する。

トナーとしては結着樹脂中に着色剤を分散させた、通常電子写真法で使用されているいかなる負帯電性トナーを使用することもでき、特に制限はない。

#### 発明の効果

本発明の磁気ブラシ現像用キャリヤによれば、磁性コア材を特定の重合体で被覆したことに基き以下のような種々の効果を達成することが可能となる。

まず、帯電上昇速度が高く、かつランニング時における帯電量の低下がないので、カブリの早期発生や機内汚染を生ずることなく、またコア材と被覆との密着性が優れ(コート層の内部破壊に基く剥離がみられない)、機械的強度が高く、かつ低表面エネルギー材料被覆に基きトナーによる汚染が抑制されるのでキャリヤの寿命ひいては現像剤の寿命を延長でき、更に溶液中の投擲または溶液の噴霧塗布等あるいは必要に応じて加熱処

## 特開昭61- 80163 (5)

理するといった簡単な工程で製造することができ  
る。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明  
する。しかしながら、本発明はこれら実施例によ  
り何等限定されるものではない。

## 実施例-1

N-バーフロロヘキシルスルホニル-N-ブチ  
ルアミノエチルアクリレート40重量部、ステレ  
ン20重量部、メチルメタアクリレート30重量  
部、ブチルアクリレート8重量部、メタアクリル  
酸2重量部からなる重合体2重量部と、メチルメ  
タアクリレート85重量部、ステレン15重量部  
からなる重合体8重量部の二種の重合体を100  
重量部のトルエンに溶解し、この溶液を流動床コ  
ーティング装置を用いて平均粒径100μmの球  
状酸化鉄粉1500重量部にコートし、本発明に  
係るキャリヤを得た。

## 実施例-2

N-バーフロロオクチルスルホニル-N-ブロ

ビルアミンエチルメタアクリレート60重量部、  
メチルメタアクリレート40重量部からなる重合  
体2重量部と、メチルメタアクリレート90重量  
部、フマル酸ジブチル7重量部、ビニルカルバゾ  
ール3重量部からなる重合体12重量部の二種の  
重合体を、実施例-1と全く同様な操作を用い本  
発明に係るキャリヤを得た。

実施例-1および2で得られた各キャリヤ  
1000重量部と負帯電性トナー(ステレン-ブ  
チルアクリレート共重合体、カーボンブラック、  
クロム錯塩染料電荷調節剤から成る)30重量部  
を各々混合し現像剤を調製した。これら現像剤を  
富士ゼロックス4370で連続複写試験をおこな  
ったところ次の様な結果を得た。

	最初の 帯電量	10万枚 の帯電量	焼内汚れ	コート材 の剥離	キャリヤ表面の トナー粘着度	壽命
実施例-1	1.5	1.5	○	少い	少い	10万枚以上
実施例-2	1.2	1.8	○	少い	少い	10万枚以上

- 注) ① 帯電量はプローフ測定器により測定。  
     ② コート材の剥離、キャリヤ表面のトナー粘着度は走査型電顕鏡による。  
     ③ 緊急は原粘着度1.0部分が0.7以下で白地部分が0.03以上の時をもって  
        寿命と判定。